

## 폴리(에틸렌 나프탈레이트)의 축중합 반응에서 물질 전달 현상

이성진, 정성일<sup>†</sup>

한남대학교 화공고분자공학부

(2003년 8월 29일 접수, 2004년 2월 4일 채택)

### Mass Transfer Phenomena in Polycondensation Reaction of Poly(ethylene naphthalate)

Seong Jin Lee and Seong Ihl Cheong<sup>†</sup>

Department of Chemical and Polymer Engineering, Hannam University,

133 Ojeong-dong, Daeduk-gu, Daejeon 306-791, Korea

<sup>†</sup>e-mail : suho@mail.hannam.ac.kr

(Received August 29, 2003; accepted February 4, 2004)

**초록 :** 폴리(에틸렌 나프탈레이트)의 축중합 반응은 가역반응이므로 부반응 물질인 에틸렌 글라이콜의 신속한 제거가 높은 분자량의 제품을 얻는데 매우 중요하다. 본 연구에서는 폴리(에틸렌 나프탈레이트) 올리고머로 박막을 제조하여 실제 반응기와 동일한 조건하에서 (280 °C, <0.1 mmHg) 반응시켜 이 때 일어나는 물질 전달 현상을 관찰하고자 하였다. 여러 가지 두께의 박막을 제조하여 반응 실험한 결과 두께가 0.025 cm 이하의 영역에서는 박막에서의 물질 전달 저항이 크지 않아 총괄 반응 속도에 영향을 미치지 않음을 관찰하였다. 물질 전달 모델 및 확산 모델을 사용하여 반응 결과를 예측한 결과 두 모델 모두 실험 결과를 잘 예측하였으나 확산 모델의 경우 중합도가 낮은 영역에서 물질 전달 모델에 비해 반응이 더 빨리 진행되는 경향을 보였다. 두 모델을 이용하여 물질 전달 관련 계수를 예측한 결과 폴리(에틸렌 나프탈레이트)에서의 확산 계수는  $4.7 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/sec, 물질 전달 계수는  $1.4 \times 10^{-4}$  cm/sec로 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 경우보다 작은 값을 보였다.

**ABSTRACT :** The instantaneous removal of ethylene glycol is very important for obtaining high molecular weight polymer because of the reversibility of the polycondensation reaction of poly(ethylene naphthalate) (PEN). In this study, we investigated the mass transfer phenomena in the thin film of PEN oligomer where the polycondensation reaction took place at 280 °C and under 0.1 mmHg. In case of less than 0.025cm film thickness the mass transfer resistance through the thin film of the polymer melt was not so high that the overall reaction rate was governed only by the polycondensation reaction. Both the mass transfer model and the diffusion model predicted the experimental data well but the diffusion model showed faster reaction rate in the low molecular weight range than the mass transfer model. It was estimated from the two models that the diffusivity was  $4.7 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/sec and the mass transfer coefficient was  $1.4 \times 10^{-4}$  cm/sec, both of which were smaller than in case of poly(ethylene terephthalate).

**Keywords :** poly(ethylene naphthalate), mass transfer, diffusivity, polycondensation, modeling.

### 1. 서론

폴리(에틸렌 나프탈레이트) (PEN)는 합성섬유, 필름, 포장용기 등으로 널리 쓰이는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) (PET)보다 열적, 기계적 물성이 더 우수하여 그 수요가 증대되고 있다. PEN은 디메틸-2,6-나프탈레이트와 에틸렌 글라이콜 (EG)의 에스테르 교환 반응에 의해 제조된 저

분자량의 올리고머를 축중합하여 얻어진다. 방향족 폴리에스테르의 대표적 물질인 PET는 주사슬축이 벤젠고리인데 비해 PEN의 주사슬축은 나프탈렌 고리로서 강직도 및 점도가 크게 달라 중합 반응 및 물질 전달 현상이 차이가 난다고 알려져 있다. PEN과 같은 폴리에스테르계 수지의 축중합 반응 공정은 2단계로 진행된다. 첫 번째 단계에서는 일반적인 중합 반응기에서 저분자량의 올

리고머로부터 분자량이 증가된 고분자량의 올리고머가 만들어진다. 축중합 반응은 가역 반응이나 반응물의 점도가 낮아 생성된 EG가 감압 상태에서 신속히 제거되므로 역반응이 중합반응에 미치는 영향은 고려하지 않아도 된다. 두 번째 단계에서는 분자량이 어느 정도 증가된 올리고머로부터 최종 제품인 고분자량의 PEN이 만들어진다. 이 경우 반응액의 점도가 높아 반응에 의해 생성된 EG가 외부로 신속히 배출되지 않아 전체의 반응 속도는 EG의 제거 속도에 의해 결정된다. 반응물로부터 EG를 신속히 제거하기 위해 최종단계 반응기로서 특수한 형태의 반응기들이 고안되어 사용되고 있다.<sup>1</sup> 예를 들면 박막형 증발기, 회전디스크 반응기, 스크루형 반응기 등의 반응기들이 있으며 기액 접촉을 원활히 할 수 있는 특수한 형태의 구조를 가지고 있다.<sup>24</sup> 폴리에스테르 제조 회사들은 각 회사마다 고유한 구조의 반응기들을 사용하고 이 반응기들의 구조 및 성능은 제품의 물성 및 생산 능력에 중요한 요인이 되므로 이에 관련된 정보는 특허로 보호하려고 하고 있다. 따라서 반응기의 구조 및 성능에 관한 정보는 공유되지 않는 경우가 대부분이고 또 반응기의 실험실적인 제작이 용이하지 않아 이에 관한 연구가 제한적으로 이루어지고 있다.

PEN의 축중합 반응에 관한 연구는<sup>5,7</sup> 꾸준히 진행되어 오고 있으며 본 실험실에서도 안티몬 촉매 하에서 디메틸-2,6-나프탈레이트 및 저분자량의 올리고머를 사용하여 축중합 반응에 관해 반응 메커니즘을 연구하였다.<sup>8,9</sup> 이러한 대부분의 연구는 물질 전달 현상이 전체 반응 속도에 영향을 미치지 않는 올리고머 범위에서의 반응 현상 혹은 고분자의 합성과 얻어진 고분자의 물성을 분석하는데 주로 초점이 맞추어져 왔다. 그런데 축중합 반응의 최종 단계에서는 반응 부산물 (EG)의 제거가 전체 반응 속도를 지배하게 되므로 이에 대한 이해가 매우 중요하다. PET 제조의 경우 반응기의 형태에 따라서 물질 전달 현상을 규명하려는 연구 결과가 어느 정도 발표된 바 있다. 대부분의 반응기는 가능한 한 넓은 고분자 박막을 형성하여 이로부터 EG를 효과적으로 제거하려는 원리에 근거하여 제작되므로 최종 반응기에 관한 연구는 박막의 형성 과정 및 박막에서의 물질 전달 현상을 규명하는데 초점이 맞추어져 있다. 최종 반응 단계에서 PET 용융액의 경우 박막에서 반응 및 물질 전달을 고려한 전달 현상을 관찰한 결과 EG의 PET 용융액에서의 물질 전달 상수는  $10^{-2} \text{ sec}^{-1}$  정도의 값을 가지며,<sup>10-13</sup> 확산 계수는  $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  범위의 값을 갖는다고 발표되었다.<sup>14,15</sup> PEN의 경우는 주사슬축에 벤젠 고리대신 나프탈렌 고리를 갖게 되어 EG의 제거가 더 어렵고 따라서 PET의 경우와는 상이한 물질 전달 현상을 나타내리라 예

상되나 이에 대한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다.

본 연구에서는 올리고머를 원료로 PEN 박막을 제조하여 실제의 최종 반응기에서와 동일한 조건하에서 반응을 수행하고, 이 실험 결과를 근거로 박막에서 EG의 물질 전달 현상을 살펴보고자 한다. EG는 확산에 의한 제거에 근거한 확산 모델과 이중막을 통한 물질 전달에 의해 제거된다는 물질 전달 모델을 적용하여 PEN 용융액 박막에서 일어나는 물질 전달 현상을 살펴보고 반응기 설계에 필요한 정보를 얻고자 하며, 또 PET 필름에서의 물질 전달 현상과 비교하여 보고자 한다.

## 2. 수학적 모델 개발

**반응 속도식.** 올리고머의 축중합 반응은 하이드록시기끼리의 반응에 의해 EG를 생성하면서 분자량이 증가된다. 이 반응은 가역 반응으로 반응식은 다음과 같이 표현된다.



여기서 Eg는 하이드록시기, Z는 디에스테르기, G는 에틸렌 글라이콜을 나타낸다.

이 반응의 반응 속도식은 다음과 같다.

$$r = k[\text{Eg}]^2 - k'[\text{Z}][\text{G}]$$

대괄호 표시는 각 성분의 몰농도 표시하며, 반응 속도 상수는 분자중 모델로부터 구한 반응 속도 상수값을<sup>9</sup> 사용하였다.

**물질 전달 모델.** 기액의 접촉 면적에 2개의 막이 존재하고 이 막을 통하여 휘발성 물질인 EG가 제거된다고 하는 이중막 이론을 적용한다. 거의 진공 상태에서 반응이 진행되므로 기상에서의 물질 전달 저항은 무시하기로 하고 용융상에서만 EG의 물질 전달 저항이 존재한다고 가정한다. 계면에서의 EG의 농도는 Flory-Huggins 모델을 이용하여 구한다. 물질 전달 계수를  $k_1a$ 로 표시하면 반응물에서의 물질 수지식은 다음과 같다.

$$\frac{d[\text{Eg}]}{dt} = -2r \quad (2)$$

$$\frac{d[\text{Z}]}{dt} = r \quad (3)$$

$$\frac{d[\text{G}]}{dt} = r - k_1a([\text{G}] - [\text{G}]^*) \quad (4)$$

$$t = 0; [\text{Eg}] = [\text{Eg}]_0, [\text{Z}] = [\text{Z}]_0, [\text{G}] = [\text{G}]_0 \quad (5)$$

반응 초기 시간은 시료를 반응기에 넣고 가열하여 반응물의 온도가 정해진 온도에 도달한 시점을 반응 초기 시간으로 정했으며 가역 반응이 동시에 진행된다고 가정하였다. 반응 초기 시간에 시료를 채취하여 밀도와 분자량을 측정하였고,  $[Eg]_0 = 2\rho/M_n$ ,  $[Z]_0 = (X_n - 1)[Eg]_0/2$ ,  $[G]_0 = k[Eg]_0^2/k'[Z]_0$ 로부터 반응 초기 농도를 계산하였다.  $[G]^*$ 는 계면에서의 EG의 평형 농도를 나타내며 다음과 같이 계산된다.

$$[G]^* = \frac{C_{PEN} X_{G^*}}{1 - X_{G^*}} = \frac{[Eg] X_{G^*}}{2(1 - X_{G^*})} \quad (6)$$

$X_{G^*}$ 는 계면에서 EG의 평형 몰 농도로서 기액 평형식으로부터 다음과 같이 계산된다.

$$X_{G^*} = \frac{P}{\gamma_G P_G^0} \quad (7)$$

여기서  $P$ 는 압력,  $P_G^0$ 는 EG의 평형 증기압,  $\gamma_G$ 는 EG의 활동도 계수이다.

$P_G^0$ 의 EG의 평형 증기압으로서 다음 식이 사용되었다.

$$\ln P_G^0 = 49.703 - \frac{8576.7}{T} - 4.02 \ln T \quad (8)$$

여기서  $T$ 는 절대온도 (K)이다.

활동도 계수는 Flory-Huggins 모델을 사용하여 주어진 조건하에서 EG가 저농도의 경우에 다음과 같이 표현된다.<sup>18</sup>

$$\gamma_G = \frac{1}{m} \exp\left(1 - \frac{1}{m} + \chi\right) \quad (9)$$

여기서  $m$ 은 고분자와 EG의 몰부피비,  $\chi$ 는 고분자와 EG의 상호 계수 (interaction parameter)이다. PEN과 EG의 상호 계수는 PET와 크게 다르지 않다고 가정하고 PET-EG의 계수값 1.3을 사용하였다.<sup>13</sup> 모델로부터 계산된 값을 이용하여 중합도는 다음 식으로 구할 수 있다.

$$X_n = 1 + \frac{2[Z]}{[Eg]} \quad (10)$$

물질 전달 상수는  $k_1 a$ 로 표시하고,  $k_1$ 은 물질 전달 계수로서  $2\sqrt{D/\pi}$ 로 표시되고, 계면에서의 비표면적 (interfacial specific surface area,  $a$ )은 단위 용융 부피당 총 기액 접촉 면적을 나타낸다. 물질 전달 모델의 경우 유일한 미지수인 물질 전달 계수는 상업용 소프트웨어인 International Mathematical and Statistical Library (IMSL)의 최적화 부프로그램을 사용하여 구했다. 아래의 식에서 보는 바와 같이 각각의 시료에서 반응 시간에 따라 측정된 고분자의 분자량과 반응 모델로부터 얻어진 값의 오차의 제곱의 합을 목적 함수로 정하였으며, 조절 변수로 물질 전달 계수를 사용하여 이 목적 함수를 최소화하는 값을 취했다.

$$F = \sum_{i=1}^n \{X_n(\text{exp}) - X_n(\text{model})\}^2 \quad (11)$$

**확산 모델.** 계면에서 휘발성 물질인 EG가 확산되어 제거된다고 가정한다.

$$\frac{\partial [Eg]}{\partial t} = -2r \quad (12)$$

$$\frac{\partial [G]}{\partial t} = r - D \frac{\partial^2 [G]}{\partial x^2} \quad (13)$$

$$t=0, 0 \leq x \leq 1; [Eg] = [Eg]_0, [G] = [G]_0 \quad (14)$$

$$t=t, x=0; [G] = 0 \quad (15)$$

$$t=t, x=L; \frac{\partial G}{\partial x} = 0 \quad (16)$$

초기 조건은 물질 전달 모델에서 적용한 값과 동일한 조건을 적용하였다. 최종 단계 반응은 거의 진공 상태에서 반응이 진행되므로 박막 표면에서 휘발성 물질인 EG는 완전히 증발된다고 가정하였고 박막 바닥에서의 농도 구배는 없다고 가정하였다. 여기서 구한 하이드록시기 및 디에스테르기는 시간과 공간의 함수이므로 다음과 같이  $([G](t,x), [Z](t,x))$  표기하면 디에스테르기의 농도는 위에서 하이드록시기의 농도로부터 다음 식으로 구해진다.

$$[Z](t,x) = [Z]_0 + 0.5([Eg]_0 - [Eg](t,x)) \quad (17)$$

각 성분의 공간에 대한 평균값 ( $\overline{[Eg]}, \overline{[Z]}$ ) 을 구한 후 중합도는 다음 식으로부터 구한다.

$$X_n = 1 + 2 \frac{\overline{[Z]}}{\overline{[Eg]}} \quad (18)$$

물질 전달 모델에서와 동일하게 확산 모델에서의 유일한 미지수는 확산 계수이다. 따라서 물질 전달 모델에서와 동일한 방법으로 조절 변수로 확산 계수를 사용하여 목적 함수를 최소화하는 값을 취했다.

### 3. 실험

**원료 및 시약.** 원료인 bis-hydroxyethyl naphthalate (BHEN) 은 두 단계를 거쳐 실험실에서 얻어졌다. 우선 manganese acetate tetrahydrate ( $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ ) 촉매하에 디메틸-2,6-나프탈레이트와 과량의 EG로부터 에스테르 교환반응에 의해 조BHEN을 얻었다. 제조된 조BHEN 반응물 내에 반응하지 않고 남은 EG 및 촉매는 증류수로 희석 여과하여 제거하고, 올리고머는 증류수에 의한 재결정 방법으로 제거한 후 건조시켜 사용하였다. 디메틸-2,6-나프탈레이트는 Amoco사 제품을, EG는 공업용을 정제 없이 사용하였고, 촉매는 시약용 제품을 사용하였다.

**축중합 반응.** BHEN 원료를 용융시킨 후 진공 시스템이 연결된 반회분식 반응기에  $Sb_2O_3$  촉매 일정량 (0.05 wt%)을 첨가하여 60 rpm의 속도로 교반하면서 270 °C에서 1시간 동안 중합 반응시킨 후 분말로 건조한 저분자량의 올리고머를 축중합 반응 원료로 사용하였다. 가열 판에서 1~2분 가열하여 용융시켜 만든 다양한 두께 (0.0125~0.15 cm)의 올리고머 시편을 반응기에 넣고 반응 온도 (280 °C)까지 가열하여 용융시킨 후, 반응 온도가 유지되면 내부 압력을 감압하여 0.1 mmHg 이하가 되었을 때를 반응 초기 시간으로 정하고 미리 정해진 시간 동안 축중합하였다.

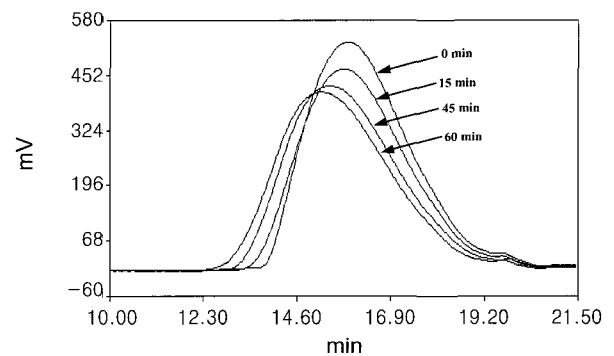
**분석.** GPC 분석을 위한 표준 시료는 폴리스티렌을 사용하였고, 분석 시료는 고진공의 반회분식 반응기에서 1시간 동안 15분 간격으로 반응시켜 얻은 시료를 채취하여 사용하였다. 시료는 *o*-클로로페놀에 녹여 다량의 유출액을 첨가하여 희석한 후 사용하였고 유출액은 클로로포름만을 사용하였다. 시료의 용해에 쓰인 용매는 시약급 용매를 사용하였고, 유출액은 HPLC용 용매를 사용하였다. Waters 510 HPLC 펌프와 Waters 486 UV-검출기 (254 nm)로 구성되고, 50  $\mu$ L 주입 밸브가 장착된

GPC 장치를 이용하여 분자량을 측정하였다. GPC 컬럼은 Styragel (300 mm  $\times$  7.8 mm) HT3과 HT4를 직렬로 연결하여 컬럼 온도 조절기 내에 장착되었다. 피크 분석은 GPC 크로마토그래피 데이터 시스템을 통하여 이루어졌다. 유출액의 유속과 컬럼의 온도는 1.0 mL/min, 38 °C인 상태로 유지하였다.

### 4. 결과 및 토론

Figure 1에서 0.015 cm 두께의 박막으로부터 채취한 고분자의 GPC 크로마토그램을 보였고 Table 1에서 시간에 따라 측정된 물성 자료를 보였다. 반응 시간이 증가함에 따라 피크의 형상이 용출 시간이 적은 쪽으로 이동하고 있어 시료의 분자량이 증가하는 모습을 관찰할 수 있었다. 이로써 위의 언급한 GPC 분석방법이 PEN 고분자 분자량 측정으로 적절한 방법임을 확인할 수 있었다. 또 모든 시료는 다분산성이 2근처의 값을 가져 일관적인 축중합 반응과 동일한 반응 메커니즘을 가짐을 추론할 수 있었다.

폴리에스테르 제조 공정의 최종 단계 반응기는 휘발성 부산물인 EG를 얇은 박막으로부터 신속히 제거되도록 설계된다. 반응기의 효율을 향상시키기 위해 고진공으로 반응시키거나, 박막을 최대한 확보하거나, 기액 접촉 시간을 최대로 할 수 있도록 반응기를 설계하거나 운전 조건을 설정한다. 디스크형 반응기의 경우



**Figure 1.** GPC chromatogram of PEN film with 0.0125 cm thickness at different reaction time.

**Table 1. Molecular Weight and Polydispersity of PEN Film with 0.0125 cm Film Thickness at Different Reaction Time**

reaction time (min)	0	15	45	60
number average molecular weight (g/mole)	16050	17621	26404	31036
weight average molecular weight (g/mole)	32957	37383	62189	70399
polydispersity	2.05	2.12	2.36	2.27

가능한 한 단위 체적에 많은 디스크를 설치하려 하며, 스크루형 반응기의 경우 스크루 나사사이의 거리를 최소한으로 유지하도록 설계하려 하며, 박막형 반응기의 경우 접촉 시간을 최대로 유지하도록 반응기를 설계하려고 한다. 실제 최종 단계 반응기에서 여러 운전 변수에서 박막이 어떻게 형성되고 반응성에 어떤 영향을 주는지에 대한 연구 결과를<sup>13,19</sup> 살펴보면 고분자의 박막의 두께는 매우 중요한 반응기 설계 변수임을 알 수 있다. Figure 2에서 PEN 고분자 시료의 박막 두께에 따라 중합도가 변화하는 것을 보였다. 미리 정해진 두께로 제조된 시료는 PEN의 최종 단계 반응 조건과 동일하게 280 °C, 0.1 mmHg 이하의 조건에서 30분간 반응시켰다. 박막의 두께가 0.05 cm 이하의 경우 분자량이 두께에 비례하여 선형적으로 감소하나 0.05 cm 이상이 되면 두께가 증가함에 따라 완만하게 감소하고 있다. 이는 두께 0.05 cm를 경계로 총괄 반응 속도 메커니즘이 크게 다름을 보여주는 것이다. 즉 PEN의 최종 단계 반응에서 EG의 제거와 중합 반응이 총괄 반응 속도에 함께 영향을 미치나 박막이 어느 정도보다 얇으면 더 이상 EG의 제거가 전체 반응에 영향을 주지 않음을 보여주고 있다. 따라서 EG를 제거하기 위해 박막의 두께를 얇게 할 때 그 최대 두께 값이 존재할 수 있으며 반응기 설계시 중요한 변수로 사용될 수 있을 것이다. 이를 확인하기 위해 제안된 두 모델을 사용하여 박막 두께가 반응성에 미치는 영향을 살펴보았다.

Figure 3에서 여러 가지 박막 두께의 시료를 반응 시간에 따라 중합도를 측정한 결과와 최적화된 모델로부터 얻어진 결과를 비교하였다. 이 때 각 박막의 초기 농도를 Table 2, 최적화하여 구한 확산 및 물질 전달 계수를 Table

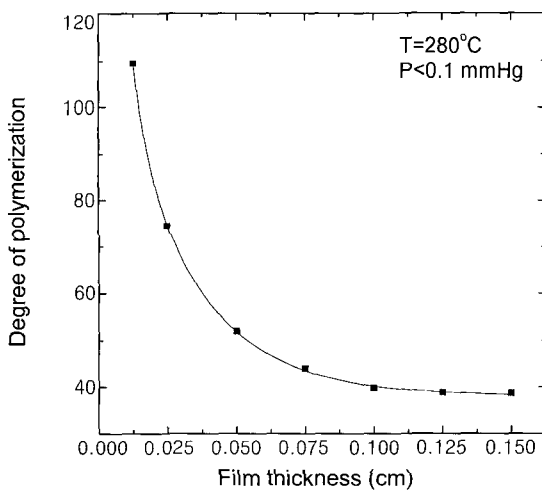


Figure 2. The effect of film thickness on the degree of polymerization.

3에 보였다. 이 그림에서의 실선 및 긴 점선은 각각 물질 전달 모델 및 확산 모델로부터 얻어진 결과이다. 확산 및 물질 전달 모델 모두 실험치를 잘 예측함을 보여주고 있으나 확산 모델의 경우 분자량이 작은 경우 반응이 더 빨리 진행되는 경향을 보이고 있다. 확산 계수는 물질간의 상관 계수이므로 박막의 두께에 관계없이 일정한 값을 가진다고 볼 수 있어 일정한 값을 갖는다고 가정하여 그 최적값을 구하려 하였으나 박막의 두께가 얇은 경우 수렴하지 않는 문제가 발생하여 각각의 박막에 따라 최적값을 구하였다. 그 결과 박막이 0.05 cm 이상의 경우 그 값이 크게 차이가 나지 않았으며 그 값을 평균하여 확산 계수 ( $4.75 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ )를 구하였다. 이 값은 PET에서

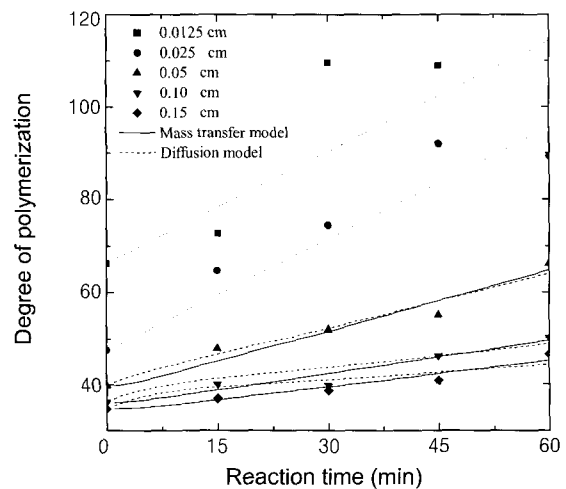


Figure 3. Comparison of experimental data with model at different film thickness.

Table 2. Initial Conditions for Modeling at Different PEN Thickness

film thickness(cm)	0.0125	0.025	0.05	0.1	0.15
[Eg] <sub>0</sub>	0.162	0.226	0.284	0.296	0.309
[Z] <sub>0</sub>	5.281	5.248	5.220	5.213	5.207
[EG] <sub>0</sub>	0.0065	0.013	0.020	0.022	0.024

Table 3. Optimized Mass Transfer Related Parameters at Different PEN Film Thickness

film thickness (cm)	0.0125	0.025	0.05	0.1	0.15
mass transfer coefficient (cm/sec)			$1.60 \times 10^{-4}$	$1.24 \times 10^{-4}$	$1.37 \times 10^{-4}$
interfacial specific surface area (cm <sup>-1</sup> )	80	40	20	10	5
mass transfer parameter (sec <sup>-1</sup> )			$3.20 \times 10^{-3}$	$1.24 \times 10^{-3}$	$0.92 \times 10^{-3}$
diffusivity (cm <sup>2</sup> /sec)			$3.4 \times 10^{-6}$	$4.4 \times 10^{-6}$	$6.4 \times 10^{-6}$

의 경우와 비교하여 볼 때 10배 정도 작음을<sup>14,15</sup> 알 수 있었다. 물질 전달 모델의 경우  $2\sqrt{D/\pi}$  로 표시되는 물질 전달 계수는 반응물 및 반응기의 구조 등에 의해 결정되는 상수이므로 확산 계수와 마찬가지로 박막의 두께에 관계없이 일정하다고 보고 최적값을 구하려 하였으나 확산 모델에서와 마찬가지로 박막의 두께가 얇은 경우 수렴하지 못하고 그 값이 점점 커지며 발산하는 경향을 나타내어 각각의 박막에 따라 최적값을 구하였다. 그 결과 박막이 0.05 cm 이상의 경우 그 값이 크게 차이가 나지 않았으며 그 값을 평균하여 물질 전달 계수 ( $1.4 \times 10^4$  cm/sec)로 정했다. 물질 전달 계수에 비표면적을 곱하여 물질 전달 상수를 구한 결과 주어진 박막에서  $10^3 \text{ sec}^{-1}$  정도의 크기를 가졌고 이는 PET의 경우보다 1-10배 정도 작음을<sup>10-13</sup> 알 수 있었다. 이로써 반응 모델의 종류에 관계없이 PEN의 물질 전달 관련 상수의 값들은 전반적으로 PET의 경우에 비해 적은 값을 가짐을 알 수 있었다. 실제 공장에서 PEN의 최종 단계 반응을 진행시킬 경우 동일한 반응 조건에서 반응을 시켜도 PET에 비해 EG의 제거가 쉽지 않아 최종 시편에 EG 기포가 빠져 나가지 못한 상태에서 응결된 모습이 자주 나타나는 것은 이처럼 물질 전달 관련 상수값이 PET에 비해 작은 것이 그 원인이 될 수 있으리라 사료된다.

한편 박막이 얇은 경우 물질 전달 저항을 고려한 반응 모델이 잘 맞지 않는 경향을 보여 Figure 4 및 Figure 5에서 박막의 두께가 0.0125 cm의 경우 각각 물질 전달 계수 및 확산 계수 값에 해당하는 조절 변수를 변화시키면서 반응 시간에 따라 얻어진 실험값과 비교하였다. Figure 4에서는 물질 전달 계수에 해당하는 조절 변수를 5부터  $5 \times 10^{-5}$  cm/sec까지의 값을 적용하여 모델과 실험치를 비교하였고 Figure 5에서는 확산 계수에 해당하는 조절 변수를 1부터  $5 \times 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/sec까지의 값을 적용하여 모델과 실험치를 비교하였다. 각각의 그림에서 공통적으로 물질 전달 계수 및 확산 계수가 커짐에 따라 모델 값이 실험값에 근접해 감을 알 수 있으나 그 값이 어느 정도 커지면 더 이상 증가해도 모델 값은 큰 변화가 없음을 알 수 있었으며 가장 큰 값을 적용했을 때의 모델 예측치도 실험값보다 적은 값을 갖는 경향을 보였다. 이러한 경향성은 박막의 두께가 0.025 cm일 경우에도 동일하였다. 즉 박막의 두께가 0.025 cm 이하로 얇을 경우 물질 전달 저항이 적을수록 모델이 실험치에 근접하나 궁극적으로 물질 전달 저항이 존재할 경우 주어진 모델로는 실험치를 예측할 수 없다. 이로써 살펴볼 때 박막의 두께가 얇을 경우 물질 전달 저항이 무시할 정도로 작다고 볼 수 있으며, 반응 속도에 비해 물질 전달 속도가 매우 빨라서 총괄 반응 속도에는 영향을 주지 않는

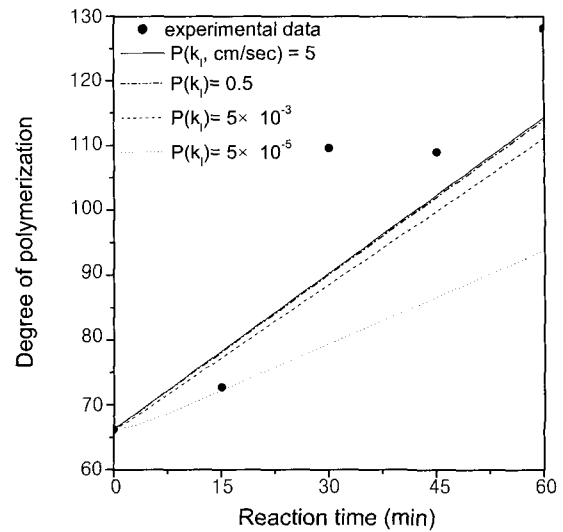


Figure 4. Model prediction with different adjustable parameter values for mass transfer coefficient.

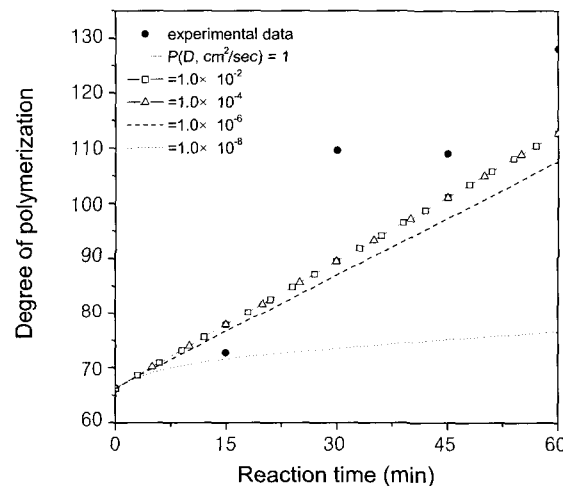


Figure 5. Model prediction with different adjustable parameter values for diffusivity.

다고 사료된다.

물질 전달이 반응 속도에 영향을 줄 경우 반응 시간 뿐 아니라 반응물의 위치에 따라서도 반응 속도가 차이가 난다. Figure 6에서 0.05, 0.1, 0.15 cm 박막에서 반응 개시 후 30, 60분이 경과한 후 반응물의 위치에 따라 EG의 농도를 살펴보았다. 공간의 위치가 0인 곳은 박막의 바닥이고 1인 곳은 표면으로 농도가 0이다. 반응 시간이 30분 경과한 때는 실선으로, 60분 경과했을 때는 점선으로 표시하였다. 예상한 바와 같이 위치 및 반응 시간에 따라 농도 구배가 크게 나타나고 있다. 박막의 두께가 두꺼울수록 EG의 제거가 용이하지 않아 박막 내부에

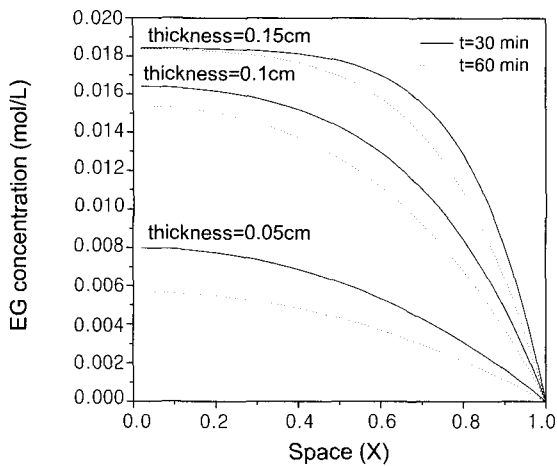


Figure 6. Profiles of EG concentration with melt depth at different film thickness.

서는 EG의 농도가 커지는 현상이 나타난다. 이러한 경향은 두께가 가장 두꺼운 0.15 cm인 경우 극대화되어 박막의 바닥에서 약 40% 안쪽에서는 EG의 제거가 전혀 이루어지지 않아 농도 구배가 거의 없는 상태이며 이러한 현상은 반응 시간이 60분이 지나도 개선되지 않는 모습이다. 따라서 박막의 두께가 두꺼울 경우 박막 안쪽의 EG를 신속히 제거하기 위해서는 안쪽의 고분자를 표면으로 끌어내 표면 경신 (surface renewal) 작업을 하는 것이 중요하다. 이러한 작업을 통하여 EG를 신속히 제거하는 것이 분자량을 증가시키고 휘발성 물질에 의한 부반응을 억제하는데 중요함을 알 수 있다.

5. 결론

PEN 올리고머로 0.0125~0.15 cm의 박막을 제조하여 280 °C, 0.1 mmHg의 반응조건에서 축중합 반응 현상을 관찰하였다. PEN 올리고머의 박막 두께가 0.025 cm 이하의 영역에서는 물질 전달 저항이 크지 않아 더 이상 총괄 반응 속도에 영향을 미치지 않았다. 물질 전달 모델 및 확산 모델을 사용하여 반응 결과를 예측한 결과 두 모델 모두 실험 결과를 잘 예측하였으나 확산 모델의 경우 중합도가 낮은 영역에서 물질 전달 모델에 비해 반응이 더 빨리 진행되는 경향을 보였다. 반응 모델을 이용

하여 물질 전달 관련 계수를 예측한 결과 PEN의 확산 계수는  $4.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ , 물질 전달 계수는  $1.4 \times 10^{-4} \text{ cm}/\text{sec}$ 로 PET보다 작은 값을 가졌다. 박막의 두께가 두꺼울수록 EG를 신속히 제거하기 위해서는 표면 경신 작업이 중요함을 알 수 있었다.

감사의 글 : 이 논문은 2003년 한남대학교 학술연구 조성비 지원에 의해 진행되었습니다.

References

1. K. W. Yoon and O. O. Park, *Polymer(Korea)*, **11**, 398 (1987).
2. E. I. Du Pont, U. S. Pat. 3,118,739 (1964).
3. Kao Co., U. S. Pat. 5,091,503 (1979).
4. Mobil Oil Co., U. S. Pat. 3,619,145 (1971).
5. C. S. Wang and Y. M. Sun, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **32**, 1305 (1994).
6. S. S. Park, S. S. Im, D. K. Kim, and J. R. Huh, *Polymer(Korea)*, **17**, 588 (1993).
7. S. S. Park and S. S. Im, *Bull. Korean Chem. Soc., (Korea)*, **16**, 1099 (1995).
8. S. Y. Sho and S. I. Cheong, *Polymer(Korea)*, **25**, 25 (2001).
9. S. J. Lee and S. I. Cheong, *Polymer(Korea)*, **26**, 422 (2002).
10. G. Rafler, E. Bonatz, G. Reinisch, H. Gajewsk, and K. Zacharias, *Acta Polymerica*, **30**, 253 (1979).
11. G. Rafler, G. Reinisch, E. Bonatz, and H. Versaumer, *J. Macromol. Sci. -Chem.*, **A22**, 1413 (1985).
12. K. Ravindranath and R. A. Mashelkar, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 628 (1982).
13. S. I. Cheong and K. Y. Choi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 763 (1996).
14. T. M. Pell, Jr., and T. G. Davis, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **11**, 1671 (1973).
15. G. Rafler, E. Bonatz, G. Reinisch, H. Gajewsk, and K. Zacharias, *Acta Polymerica*, **31**, 732 (1980).
16. K. Ravindranath and R. A. Mashelkar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3179 (1981).
17. K. Ravindranath and R. A. Mashelkar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2625 (1982).
18. J. M. Prausnitz, *Molecular Thermodynamics of Fluid-phase Equilibria*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1969.
19. S. I. Cheong and K. Y. Choi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 1819 (1995).